

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121704

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月3日

C 08 F 10/06  
6/00

M J F  
M F K

A-7445-4J  
B-7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 12 (全19頁)

⑭ 発明の名称 自由端長鎖枝分れを有するポリプロピレンおよびその製造法ならびにその使用

⑯ 特 願 昭61-19999

⑰ 出 願 昭61(1986)1月31日

優先権主張 ⑱ 1985年1月31日 ⑲ 米国(US) ⑳ 696799

㉑ 発 明 者 ビー ジョセフ シエ アメリカ合衆国 デラウェア州 19808 ウイルミントン  
ーヴ ニュー キヤッスル カウンティ ヘリテージ ファー  
ム ドライブ 2636

㉒ 出 願 人 ハイモント インコー アメリカ合衆国 デラウェア州 19894 ウイルミントン  
ボレーテッド ノース マーケット ストリート 1313

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 自由端長鎖枝分れを有する  
ポリプロピレンおよびその  
製造法ならびにその使用

2. 特許請求の範囲

1. 枝分れ指数が1未満でありかつ歪硬化性伸び  
粘度(elongational viscosity)を有することを  
特徴とする通常固体で、ゲルを含まないポリプ  
ロピレン。

2. 枝分れ指数が1未満でありかつ歪硬化性伸び  
粘度を有することを特徴とする通常固体で、ゲ  
ルを含まない、主としてアイソタクチックの、  
半結晶性ポリプロピレン。

3. 枝分れ指数が約0.9未満であることを特徴と  
する特許請求の範囲第2項記載のポリプロピ  
レン。

4. 枝分れ指数が約0.2～0.4であることを特徴  
とする特許請求の範囲第3項記載のポリプロ  
ピレン。

5. (i) 通常固体で無定形乃至主として結晶の、歪

硬化性伸び粘度を有しないポリプロピレンを、

(a) 環境の約15容量%未満の活性酸素濃度  
を与えかつ保持する環境中に於て

(b) 約1～約1×10<sup>6</sup>メガラド/分の範囲  
の線量率に於て、無定形ポリプロピレンの  
実質的な量の連鎖切断が起こるために十分  
な、ただしポリプロピレンのゲル化を起こ  
すには不十分な時間、高エネルギーイオン  
化放射線で

照射する工程と、

(2) このように照射されたポリプロピレンを、  
かなりの量の長鎖分枝が生成するのに十分な  
時間、かかる環境中に保持する工程と、

(3) 次に、この照射済みポリプロピレンを、か  
かる環境中にある間に、照射済みポリプロピ  
レン中に存在する遊離基の実質的に全部を失  
活させるために処理する工程と

からなることを特徴とする、通常固体で、無定  
形乃至主として結晶性の、歪硬化性伸び粘度を  
有していないポリプロピレンから通常固体で、

- ゲルを含まない、歪硬化性伸び粘度を有するポリプロピレンを製造する方法。
6. 該無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンが通常固体で、ゲルを含まない、主としてアイソクチックの、半結晶性ポリプロピレンであることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の方法。
  7. 該半結晶性ポリプロピレンの固有粘度が約1-2.5であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  8. 該固有粘度が約2-6であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の方法。
  9. 半結晶性ポリプロピレンが微粉砕粒子形であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  10. 照射前に、該低下活性酸素環境中に該半結晶性ポリプロピレンを与えかつ保持することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  11. 該環境の活性酸素含量が約0.004容量%未満であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  12. 高エネルギーイオン化放射線が約1-10,000メガラド/分の線量率で送られる電子ビームであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  13. 線量率が約18-2,000メガラド/分であることを特徴とする特許請求の範囲第12項記載の方法。
  14. 高エネルギーイオン化放射線の吸収線量が1-9メガラドであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  15. 工程(2)の時間が約1分乃至約1時間の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  16. 該時間が約2-30分であることを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の方法。
  17. 照射済みポリプロピレンを溶融することによって工程(3)を行うことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。
  18. 枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンから本質的になることを特徴とするプロピレンポリマーフィルム形成性組成物。
  22. 枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化延伸粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンから本質的になることを特徴とするプロピレンポリマーフィルム。
  23. プロピレンポリマー組成物を押出してチューブにし、次にこのチューブをブローしてバブルにするブロー成形フィルム製造法に於て、該組成物が、枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンから本質的になることを特徴とする製造法。
  24. 枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンからなることを特徴とする溶融
- ンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンから本質的になることを特徴とする押出コーティング用プロピレンポリマー組成物。
19. 枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンから本質的になるプロピレンポリマー組成物を基体上へ押出すことからなることを特徴とする基体ヘコーティングを適用する方法。
  20. コーティングが、枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンから本質的になるプロピレンポリマー組成物であることを特徴とする押出コーテッド物品。
  21. 枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、

加工(melt processing)に有用なプロピレンポリマー組成物。

25. プロピレンポリマー組成物が、枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリプロピレンの実質的な量を含むことを特徴とする、プロピレンポリマー組成物から有用な物品を製造するための熔融加工方法。
26. 枝分れ指数が1未満でありかつポリプロピレンが歪硬化性伸び粘度を有する、通常固体で、ゲルを含まない、無定形乃至主として結晶性のポリエチレンの実質的な量を含むことを特徴とするプロピレンポリマー組成物からなる有用な物品。

化チタン)とによって形成される。典型的な結晶化度はX線回折で測定して約60%である。本明細書中で用いられるとき、半結晶性とは、X線回折によって測定して少なくとも約5-10%の結晶化度を意味する。

市販のポリプロピレンは多くの望ましいかつ有益な性質を有しているが、熔融強度または歪硬化性(熔融物の延伸中の伸びに対する抵抗の増加)に欠けている。かくして、市販のポリプロピレンは、紙または他の基体の高速押出コーティング中の縁部ウィーブの開始、熔融熱成形に於けるシートたるみおよび局部的薄化および積層構造物の共有押出成形に於ける流動不安定性を含む種々の熔融加工の欠点を有する。結果として、例えば押出コーティング、ブロー成形、プロフィル押出、熱成形のような潜在的用途に於けるその使用は限定されている。

一方、遊離基法で製造される低密度ポリエチレンは熔融強度または歪硬化性を必要とする用途のための望ましい熔融レオロジーを有している。か

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は広義には化学技術に関するものである。特に、本発明は1-オレフィンすなわち $\alpha$ -オレフィンから誘導される合成樹脂と関係がある化学技術に関する。更に詳しくは、本発明はプロピレンの重合によって製造される合成樹脂に関する。

唯一のモノマーとしてのプロピレンの重合によって製造される合成樹脂は、ポリプロピレンと呼ばれている。"ポリプロピレン"は、この種技術に於て時々プロピレンとエチレンのような別のモノマーの少量とのコポリマーを含むためにも用いられているが、本明細書中ではこの用語をそのようには用いない。

公知の市販のポリプロピレンはチーグラー・ナック触媒作用によるプロピレンの重合によって製造された主としてアイソタクチックな、半結晶性、熱可塑性ポリマー混合物である。かかる触媒作用に於ては、触媒は周期表のI-III族の金属の有機化合物(例えばアルキルアルミニウム)と周期表のIV-VI族の遷移金属の化合物(例えばハロゲン

かる低密度ポリエチレンはポリマー分子が直鎖状でないでこれらの性質を有するものと信じられている。ポリエチレン分子はエチレン単位の連鎖であり、エチレン単位の分枝を有する。この非直鎖構造は、典型的な遊離基の分子間および分子内移動とそれに続くさらにその後の重合とから生ずる。

しかし、市販のポリプロピレンは直鎖状である。すなわちポリマー分子はプロピレン単位の連鎖であって、プロピレン単位の分枝を有していない。その理由は、チーグラー・ナック触媒作用では、エチレンの遊離基重合で起こるような2次遊離基反応が全くないことはないとしても極めて起こりそうもないということである。

市販のポリプロピレンのこの熔融強度の欠如を克服するために幾らかの努力がなされて来た。

かくして、リュウ(Liu)の米国特許第4,365,044号およびその中の引用文献に反映されているように、直鎖状ポリプロピレンと望ましい熔融強度または歪硬化性を有する低密度ポリエチレン単独と

のあるいは他のポリマー物質とのブレンドが試みられており、ある程度成功している。しかし、異なるポリマー物質を含むブレンド方法は好ましくない。

直鎖状ポリプロピレンの溶解性能を改良するためのもう1つの方法はポッツ(Potts)の米国特許第3,349,018号に記載されている。この特許によれば、直鎖状ポリプロピレンは、空气中で、全線量約0.01~約3メガラド(約0.012~約3.6メガラドと等価)で、しかしゲル化を起こす線量未満の線量のイオン化放射線で処理すると分解する。この特許は、放射線分解した直鎖状ポリプロピレンは延伸共鳴(draw resonance)やサージングを起こさずずっと高い線速度で押出または延伸することができることと記載している。しかし、この特許、特に実施例VIから測定されるように、空气中照射直鎖状ポリプロピレンのネック・インは非照射直鎖状ポリプロピレンのネック・インより実際に大きい。

実際問題として、直鎖状ポリプロピレンのイオ

ン化放射線処理を記載している数多くの参考文献がある。しかし、これらの参考文献は、分解したものとしたりまたは連鎖切断の結果として、あるいは直鎖状ポリマー連鎖を一緒に結合するポリマー連鎖断片の結果のような橋かけとしてのいずれかとして得られたポリマーを記載している。これらの参考文献では、たとえあったとしても、処理の生成物がダングリング(dangling)または自由端長鎖分枝を有するポリプロピレンである中間条件の可能性の真の認識が極めて小さいように思われる。

例えば、1つのかかる参考文献はマランスおよびザパス(Marans and Zapas), J. Appl. Pol. Sci., 11, 705-718 (1967)である。この参考文献は、粉末状の直鎖状ポリプロピレン試料を密封ガラス管中で、0.3 mm Hg未満の圧力下に於て種々の線量の電子放射線で照射した後、照射ポリプロピレンを175℃に加熱して溶解する実験を報告している。この参考文献の著者は、試料の照射ポリプロピレンが橋かけされたとキャラクターゼーションしている。しかし、本発明との関連に

於て、反復実験とより高度の測定技術とにより、マランスおよびザパス(Marans and Zapas)は実際には自由端長鎖分枝を有するポリプロピレンを得たことがわかった。一方、この参考文献は照射および熱処理した試料の有用性について全く記載していない。

ゲイマー(Geymer)(ディーマクロモレキュラーレヘミ(Die Makromolekulare Chemie), 99, 152-159 (1969, No 2230))は、直鎖状ポリプロピレンを真空下に於てコバルト60のガンマ線で照射した後、メチルメルカプタンに暴露し(照射ポリマーの空気への暴露による酸化的分解を最少にするため)、その後で空気に暴露する実験を記載している。この参考文献は、同時の破壊と橋かけとが枝分れ分子を生ずると記載しているが、得られたプロピレンポリマー物質の有用性については全く記載していない。さらに、この参考文献はガンマ放射線の線量率を記載していないが、通常のコバルト60源からの通常の線量率は約1メガラド/時の大きさである。本発明

に関連して行った研究から見て、ゲイマー(Geymer)の実験に於ける橋かけ無しの枝分れの程度は微々たるものであると思われる。

本発明は、1つの面に於て、分子連鎖がプロピレン単位の自由端長鎖分枝の実質的な量を有する、通常固体で、ゲルを含まない、主としてアイソタクチックの、半結晶性ポリプロピレンからなる。特に、本発明は、枝分れ指数が1未満でありかつかなりの歪硬化性伸び粘度(strain hardening elongational viscosity)を有する、通常固体で、ゲルを含まない、主としてアイソタクチックの、半結晶性ポリプロピレンからなる。

枝分れ指数は長鎖枝分れの程度を定量化する。好ましい実施態様に於て、枝分れ指数は好ましくは約0.9未満であり、最も好ましくは約0.2-0.4である。枝分れ指数は下記の数式で定義される。

$$g' = \frac{(IV)_{gr}}{(IV)_{Li}}$$

$M_w$

ここで、 $g'$  は枝分れ指数であり、 $(N)_{br}$  は枝分れポリプロピレンの固有粘度であり、 $(N)_{li}$  は重量平均分子量が実質的に同じの、通常固体で、主としてアイソタクチックの、半結晶性直鎖状ポリプロピレンの固有粘度である。

極限粘度数としても知られている固有粘度は、その最も一般的な意味に於て、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は溶解されるポリマー分子の大きさと形に依存する。従って、非直鎖状ポリマーを実質的に同じ重量平均分子量の直鎖状ポリマーと比較するとき、固有粘度は非直鎖状ポリマー分子のコンフィギュレーションを示す。事実、上記の固有粘度の比は非直鎖状ポリマーの枝分れ度の尺度である。ポリプロピレンの固有粘度の測定法は、エリオット(Elliott)ら(J. App. Poly. Sci., 14, 2947-2963 (1970))が記載している。本明細書中に於て、各場合の固有粘度は、デカヒドロナフタレンに溶解した試料について135℃に於て測定したものである。

に固定された点から一定速度で伸ばされすなわち延伸されるとき、伸びの速度に依存するある距離まで増加し、次いで急速に減少して遂には細くなってなくなる、すなわち延性破断またはネッキング破断する傾向のある伸び粘度を示す。一方、溶解された本発明のポリプロピレンは、実質的に同じ重量平均分子量でかつ実質的に同じ温度である場合、相対的に固定された点から実質的に同じ伸びの速度で伸ばされすなわち延伸されるとき、市販のポリプロピレンよりも長い距離にわたって増加し、破壊によって破裂または破断する、いわゆる脆性破断または弾性破断する傾向のある伸び粘度を示す。これらの特性は歪硬化性を示している。事実、本発明のポリプロピレンの長鎖分枝が長い程、伸ばされた物質が破断に近づくにつれて伸び粘度が増加する傾向は大きくなる。この後者の傾向は枝分れ指数が約0.8未満であるときに最も明らかである。

本発明は、もう1つの面に於て、通常固体で、主としてアイソタクチックの、半結晶性、直鎖状

重量平均分子量は、種々の方法で測定することができる。しかし、ここで好ましく用いられる方法は、マッコネル(McConnel)が Am. Lab., May 1978中の“低角レーザー光散乱によるポリマー分子量および分子量分布(Polymer Molecular Weights and Molecular Weight Distribution by Low-Angle Laser Light Scattering)”と題する論文で記載している低角レーザー光散乱光度測定法である。

伸び粘度(Elongational viscosity)は流体または半流体物質の伸びに対する抵抗である。伸び粘度は、熱可塑性物質の熔融特性の1つであり、一定速度で引張歪を受けたときの熔融状態にある試料の応力と歪とを測定する装置で測定される。1つのかかる装置は、ムンステット(Munstedt), J. Rheology, 23, (4), 421-425 (1979)中に記載されかつ示されている、同様な設計の市販の装置はレオメトリックス(Rheometrics) RER-9000伸び(extensional) レオメーターである。熔融された市販のポリプロピレンは、相対的

ポリプロピレンを、実質的な自由端長鎖枝分れを有する、通常固体で、ゲルを含まない、主としてアイソタクチックの、半結晶性ポリプロピレンへ転化させるための実際的方法を提供する。

この方法は、

- (1) 該直鎖状ポリプロピレンを、(a)環境の約15容量%未満の活性酸素濃度を与えかつ保持する環境中で、(b)約1~約 $1 \times 10^4$ メガラド/分の範囲の線量率の高エネルギーイオン化放射線で、実質的な量の直鎖状ポリプロピレンの連鎖切断が起こるのに十分な、しかしポリプロピレンのゲル化を起こさせるには不十分な時間照射する工程と、
- (2) このように照射されたポリプロピレンを、相当な量の長鎖分枝が生成するのに十分な時間、かかる環境中に保持する工程と、
- (3) 次に、照射済みポリプロピレンを、かかる環境中にある間に、照射済みポリプロピレン中に存在する実質的にすべての遊離基を失活させるために処理する工程と

からなる。

本発明の方法で処理される直鎖状ポリプロピレンは、任意の、通常固体で、主としてアイソタクチックの、半結晶性直鎖状ポリプロピレンであることができる。しかし、たとえ鎖断片の再結合による連鎖の再生ならびに鎖断片の連鎖への接合による分枝の生成があるとしても、照射は連鎖の切断を起こすので、出発物質と最終生成物である所望の実質的に枝分れしたポリプロピレンとの間には重量平均分子量の正味の減少があり得る。一般に、分子量の指標となる直鎖状ポリプロピレン出発物質の固有粘度は、固有粘度が0.8 - 2.5、好ましくは1 - 3の最終生成物をもたらすために、一般に約1 - 2.5、好ましくは2 - 6でなければならない。しかし、これらの一般的な固有粘度値よりも高い固有粘度および低い固有粘度をもつ直鎖状ポリプロピレンも本発明の広い範囲内にある。

最近の研究で得られた結果は、本発明の方法によって処理された、通常固体で、主としてアイソタクチックの、半結晶性直鎖状ポリプロピレン中

では、長鎖自由端枝分れは大部分半結晶性ポリプロピレンの無定形分画に限られることを示した。この分画は、通常固体のアタクチックポリプロピレンならびに通常固体の結晶化可能な、但し結晶化していない立体規則性ポリプロピレンを含む。従って、より広い面に於て本発明の方法で処理される直鎖状ポリプロピレンは、結晶性ポリプロピレン含量がほとんどまたは全く無い通常固体の無定形ポリプロピレンであることができる。事実、本発明の方法で処理される直鎖状ポリプロピレンは、結晶化可能なポリプロピレン含量がほとんどまたは全く無い通常固体の無定形ポリプロピレンすなわちアタクチックポリプロピレン、あるいはアタクチックポリプロピレン含量がほとんどまたは全く無い通常固体の無定形ポリプロピレンすなわち結晶化可能ではあるが結晶化していない立体規則性ポリプロピレンであることができる。さらに、本発明は、そのより広い面に於て、該方法による通常固体の無定形ポリプロピレンの処理から得られたポリプロピレン生成物を含む。

本発明の方法の最も広い概念の下に於ける本発明の方法によって処理される直鎖状ポリプロピレンは、どんな物理的形状でもよく、例えば微粉碎粒子、ペレット、フィルム、シート等でよい。しかし、本発明の方法の好ましい実施態様に於ては、直鎖状ポリプロピレンは微粉碎状態であり、約60メッシュ米国篩サイズの平均粒径に於て満足な結果が得られる。これらの実施態様に於て、直鎖状ポリプロピレンは、商業上フレークと呼ばれる粉末である。

3つのプロセス工程を行う環境の活性酸素含量は臨界的な因子である。本明細書中に於て“活性酸素”という表現は照射ポリプロピレンと反応する形の酸素を意味する。活性酸素は分子状酸素（空气中に通常存在する酸素の形）を含む。本発明の方法の活性酸素含量要求は、真空の使用によって、あるいは環境中の空気の一部または全部を例えば窒素のような不活性ガスで置換することによって達成される。

製造された直後の直鎖状ポリプロピレンは、通

常、活性酸素を実質的に含まない。従って、ポリプロピレン重合およびポリマー処理工程（ポリマーが空気に暴露されていない場合）に続いて本発明の方法を行うことは本発明の概念内に入る。しかし、ほとんどの場合、直鎖状ポリプロピレンは、空气中に貯蔵されているため、あるいは何らかの他の理由のために、活性酸素を有している。従って、本発明の方法の好ましい実施に於ては、微粉碎直鎖状ポリプロピレンを、まずその活性酸素含量を減少させるために処理する。これを行う1つの好ましい方法は、窒素でブローされている、活性酸素含量が約0.004容量%以下の直鎖状ポリプロピレン床中へ直鎖状ポリプロピレンを導入する方法である。直鎖状ポリプロピレンの床中滞留時間は、直鎖状ポリプロピレンの粒子の間隙から活性酸素を有効に除去するため少なくとも約5分であるべきであり、かつ好ましくはポリプロピレンが環境と平衡になるために十分長くなければならない。

この製造工程と照射工程との間に於て、製造さ

れた直鎖状ポリプロピレンは、活性酸素が環境の約15容量%未満、好ましくはガス運搬系中で5容量%未満、より好ましくは0.004容量%である環境中に保持されねばならない。加えて、直鎖状ポリプロピレンの温度は、もし存在するならばポリプロピレンの無定形分画のガラス転移温度を越えて保たれねばならず、かつ、通常、照射工程でポリプロピレンの温度の上昇が起こるので、一般に約40℃未満に、好ましくは約25℃に保たれねばならない。

照射工程に於て、環境の活性酸素濃度は、好ましくは約5容量%未満、より好ましくは約1容量%未満であり、最も好ましい活性酸素濃度は0.004容量%である。

照射工程に於てイオン化放射線は被照射直鎖状ポリプロピレンの塊を透過するのに十分なエネルギーを有していなければならない。このエネルギーは分子構造をイオン化しかつ原子構造を励起するために十分でなければならないが、原子核に影響をえるほど十分であってはならない。イオン化

放射線はどんなイオン化放射線でもよいが、最も実際的な種類は電子線およびガンマ線からなる。好ましくは500-4,000KVの加速電圧を有する電子発生装置から放射される電子ビームである。一般に約1-10,000メガラド/分、好ましくは約18-2,000メガラド/分の線量率で送られる、約1-9メガラド、好ましくは3-8メガラドの線量に於て満足な結果が得られる。

“ラド”という用語は、通常、放射線源には無関係に被照射物1g当たり100エルグのエネルギーの吸収を生じるイオン化放射線の量と定義される。本発明に関する限り、被照射時にポリプロピレンが吸収するエネルギーの量は測定されない。しかし、本発明の方法の通常の実施に於ては、イオン化放射線からのエネルギー吸収は、公知の通常の線量計、すなわち放射線感受性染料を含む布ストリップがエネルギー吸収感知手段である測定装置で測定される。従って、本明細書中で用いられる“ラド”という用語は、被照射ポリプロピレンの表面に置かれた、粒子床または粒子層または

フィルムまたはシートのいずれかの形の線量計の布1g当たり100エルグのエネルギーと等価の吸収を生ずるイオン化放射線の量を意味する。

本発明の方法の第2工程は、一般に約1分乃至約1時間、好ましくは約2-30分の範囲の時間で行われねばならない。ポリプロピレン鎖断片の遊離基部位への十分な移動のためおよびその遊離部位で結合して完全な連鎖を再生するためあるいは連鎖上に長鎖分枝を生成するために最小時間が所要である。1分未満、例えば約1/2分の基移動は本発明の広義の概念内にあるが、自由端長鎖分枝の量が全く低くなるので好ましくはない。

本発明の方法の最終工程である遊離基失活工程またはケンチング工程は、熱の印加または例えばメチルメルカプタンのような遊離基トラップとして働く添加物の添加によって行うことができる。

本発明の方法の1つの実施態様に於て、照射済みポリプロピレンを約200℃に於て押出すことからなる。この温度に於て、照射済みポリプロピレンは熔融される。この結果、遊離基のケンチン

グが実質的に完全になる。この実施態様に於て、押出しまたは熔融配合前に、照射済みポリプロピレンを、所望ならば他のポリマー、例えば直鎖状ポリプロピレンおよび例えば安定剤、顔料、充填剤などのような添加剤とブレンドすることができる。別法では、かかる添加剤を側流添加として押出機へ添加することができる。

本発明の方法のもう1つの実施態様に於て、熱の印加は、流動化媒質が例えば窒素または他の不活性ガスである流動床中へ照射済みポリプロピレンを導入することによって達成される。床は、約80℃以上約160℃までの温度範囲、好ましくは140-150℃の温度範囲で作られかつ保持され、流動床内に於ける照射済みポリプロピレンの滞留時間は約3-約15分であり、約10分が最適である。

かくして得られた生成物は、通常固体で、ゲルを含まないポリプロピレンであり、硬化性を特徴とする。

本発明の方法はバッチ式で行うことができるが、

好ましくは連続式で行われる。本発明の方法の1つの連続式実施態様に於ては、活性酸素含量に依存して製造工程を伴うかあるいは伴わない微粉碎直鎖状ポリプロピレンを所要環境中で走行するベルト上へ層として置く。層の厚さはイオン化放射線の層中への所望の透過程度および最終生成物中の直鎖状ポリプロピレンの所望な比率に依存する。走行ベルトの走行速度は、微粉碎ポリプロピレン層が所望の線量のイオン化放射線を受け取る速度でイオン化放射線の1本または複数本のビーム中を通過するように選ばれる。所要な線量のイオン化放射線を受け取った後、照射済み層は、遊離基移動および結合が起こるための時間、該環境中で走行ベルト上に残された後、ベルトから除去され、照射済みポリプロピレンの熔融温度で作動される押出機中へ導入されることができ、あるいは別の特別な実施態様に於ては、窒素または他の不活性ガスで流動化される照射済みポリプロピレンの加熱粒子床中へ導入されることができる。いずれの実施態様に於ても、照射済みポリプロピレンは、

その中の実質的にすべての遊離基が失活された後、大気中へ排出され、室温へ急冷される。もう1つの実施態様に於ては、照射済みポリプロピレンをベルトから排出し、所要環境中で内部が所要環境になっている保持容器へ送り、所要遊離基移動時間が完了するまで容器内に保持する。その後で、照射済みポリプロピレンを照射済みポリプロピレンの熔融温度で作動される押出機中へ導入するか、あるいは照射済みポリプロピレン粒子の加熱された不活性ガス流動床中へ導入し、かつ遊離基のケンチング後、照射済みポリプロピレンを大気中へ放出する。

本発明は、さらにもう1つの面に於て、本発明の歪硬化性ポリプロピレンの伸び流動(extensional flow)使用からなる。伸び流動は、熔融状態にあるポリプロピレンが1つの方向または2つ以上の方向に、ポリプロピレンがこれらの方向に通常流れるよりも速い速度で引張られるときに起こる。この伸び流動は、熔融されたコーティング物質が移動しつつある紙ウェブまたは金属シートのように

な基体上に押出されかつ押出機または基体が押出速度より高速度で移動している押出コーティング作業で起こる。伸び流動は、熔融された膜物質を押出した後、所望の薄さに伸ばすフィルム製造で起こる。伸び流動は、熔融されたシートをプラグ金型上にクランプし、真空を印加してシートを金型中へ押し込む熱成形作業中にも存在する。伸び流動は、熔融ポリプロピレンを発泡剤で発泡させる発泡物品の製造でも起こる。本発明の歪硬化性ポリプロピレンは、有用な物品の製造のためのこれらおよびその他の熔融加工方法(例えば繊維の熔融紡糸に於けるようなプロフィル押出)に用いられる熔融プラスチック物質の一部として、あるいは特に歪硬化性、主としてアイソタクチックの、半結晶性ポリプロピレンの場合にはその実質的に全部として特に有用である。本発明の歪硬化性無定形ポリプロピレンの場合には、有用な物品の製造のための熔融加工および他の作業に用いるための、通常固体で、主としてアイソタクチックの、半結晶性直鎖状ポリプロピレンとブレンドす

るとき特に有用である。

現在意図されている本発明の最良の実施方式は、本明細書の実質的部分を形成する添加図面および下記の実例によって説明される。

詳細に説明すると、第1図には通常の構造および作動の流動床装置10が示してあり、流動床装置10中へは、導管11から微粉碎直鎖状ポリプロピレンが導入され、導管13から窒素が導入され、装置10からは活性酸素を実質的に含まない直鎖状ポリプロピレンが固体流速調節器16をも有する固体排出導管15によって排出される。固体排出導管はコンベアベルト供給ホッパーに至る。

コンベアベルト供給ホッパー20は通常の設計の蓋付き構造物であり、内部が窒素雰囲気を含むように作動される。ホッパー20には底部固体排出口があり、この出口から直鎖状ポリプロピレン粒子がコンベアベルト21の上側水平走向部上を移動しかつ層を形成する。

コンベアベルト21は一般に水平に置かれ、通常の作動条件下で連続的に移動する。ベルト21



は放射線室22中に入っている。放射線室はコンベアベルトを完全に密閉し、その内部に窒素雰囲気を作りかつ保持するように構成されかつ作動される。

放射線室22と組合わせて、通常の設計および作動の電子ビーム発生装置25がある。電子ビーム発生装置25は、通常の作動条件下で、コンベアベルト21上の直鎖状ポリプロピレン粒子層へ差向けられる高エネルギー電子を発生する。コンベアベルトの排出端の下には、ベルトが反転してベルトの他端へ走向するときにコンベアベルト21から落下するポリプロピレン粒子を受け取るようになっている固体捕集装置28がある。固体捕集装置28内の照射済みポリプロピレン粒子は回転弁またはスターホイール29によって装置28から除去され、固体移動ライン30へ送られる。

移動ライン30は気-固分離装置31に至る。この装置31は通常の構造のものであり、通常、サイクロン型分離装置である。この中で分離され

ンが入っているバルク供給ホッパー41が設けられている。このホッパーは通常のもので、これも好ましくは内容物を窒素雰囲気中に保持するように作られかつ作動される。バルク供給ホッパー41は、ブローブレンダー36へ送る固体移送ライン43へ供給するスクリーフィーダー42中に開口している。ブローブレンダー36内では、この中へ供給された固体がブレンドされた後、押出機ホッパー35中へ開口しているブレンド供給物ライン45中へ排出される。

押出機47へ供給する押出機ホッパー35は構成および作動が通常のものである。このホッパーも、その内部に窒素雰囲気を作りかつ保持するようになっている密閉構造物である。押出機47は通常の構造で、通常の形式で作動される。押出機ホッパー35中の固体は、ポリプロピレンの照射とポリプロピレンの押出機中への導入との間の時間がかなりの量の自由端長鎖分枝が生成するのに十分であるような時間をもたらす押出速度で作動される押出機中へホッパーから移動する。従って、

たガスはガス排出導管33などによって排出されるが、分離された固体は、分離装置31から回転弁またはスターホイール32などによって固体排出ライン34中へ排出される。固体排出ライン34は直接押出機ホッパー35へ至ることができるが、図に示した実施態様ではブローブレンダー36に至る。

図に示した実施態様では、安定剤のような添加剤あるいは微粉砕直鎖状ポリプロピレン（または本発明のポリプロピレンでも）と最終生成物中に於けるよりも高濃度の添加剤とから本質的になる添加剤濃縮物のためのホッパー37が設けられている。添加剤ホッパー37は、好ましくは通常のもので、好ましくは内容物を窒素雰囲気中に保持するように作られかつ作動される。添加剤ホッパー37の排出端は、ブローブレンダー36へ送る添加剤移送ライン39中へ添加剤を供給するスクリーフィーダー38中へ開口している。さらに、図に示した実施態様では、例えば微粉砕直鎖状ポリプロピレンまたはペレット状ポリプロピレ

押出機ホッパー35の容量は、必要ならば、この条件に適合するために所望なホッパー貯蔵時間量を与えるように選ばれる。押出機47は、熔融温度に於てかつ存在する遊離基の実質的に全部を失活させるために所要時間量だけ遊離基含有ポリプロピレンを保持するために十分な圧力に於て設計され（押出機胴体およびスクリーンの長さ）かつ作動される。

このように処理された微粉砕ポリプロピレンは、実質的にゲルを含まず、主としてアイソタクチックで、半結晶生でありかつプロピレン単位の自由端長鎖で実質的に枝分れしていることを特徴とする。この処理済みポリプロピレンは、そのまゝ、用いることができ、あるいはペレット化および冷却装置49中へ直接導入されかつそこから固体輸送ライン50などによって固体ペレットとして運び出され、貯蔵され、しかる後に用いられるか、あるいは貯蔵せずに用いられる。

#### 実施例1および2

これらの実施例は、本発明の非直鎖状ポリプロ

ビレンおよびそれを製造するための方法の前述の好ましい実施態様を示す。

これらの実施例では、約0.001重量%の通常のフェノール系酸化防止剤含量を有しかつ公称メルトフロー速度0.2 (dg/分、ASTM方法D1238、条件L)と密度0.902 (g/cm<sup>3</sup>、ASTM方法D792A-2)を特徴とする市販の微粉砕(フレーク)ポリプロピレンを流動床装置10中へ導入し、60分間、窒素で流動化した。

このように処理したポリプロピレン粉末を、次にコンベアベルト供給ホッパー20中へ落下させ、ホッパー20は該粉末を移動しつつある200メッシュのステンレス鋼製コンベアベルト21上へ堆積させて高さ1.5cm、幅30.5cmのポリプロピレン粉末床を形成させる。この床を、コンベアベルト21によって、250μAのビーム流で作動する2MeVのファンデグラフ(Van de Graff)発生装置で発生されかつコンベアベルト21の上表面に於て走査ビーム幅40.6cmを有する電子ビーム中を通過させる。これらの実施例に於けるコ

ンベアベルトの速度およびその結果吸収された表面線量は下記第1表に示してある。さらに、密閉放射線室22内および照射済みポリプロピレン移送ライン30、固-気分離装置31、分離装置排出ライン34、ブレンダー36、ブレンダー排出ライン45、押出機ホッパー35からなる系の残りの部分中の環境すなわち雰囲気中の活性酸素含量を、各実施例に於て、やはり第1表中に示すように作りかつ保持する。

照射後、ポリプロピレンはコンベアベルト21の末端からベルト排出物捕集装置28中に落下し、回転弁29によって移送ライン30中へ送られる。ガスの分離後、照射済みポリマーは分離装置排出ライン34を通してブレンダー36中へ供給される。これらの実施例では、直鎖状ポリプロピレン(100重量部)と通常のフェノール系酸化防止剤(10.1重量部)とステアリン酸カルシウム(7.0重量部)とから本質的になる微粉砕添加剤凝縮物を、添加剤ホッパー37から、添加剤移送ライン39によって、照射済みポリマー100重

量部につき3重量部の割合でブレンダー36へ添加する。得られたブレンドを、次にブレンダー36からブレンダー排出ライン45によって押出機供給ホッパー35中へ供給する。

押出機47は胴体直径6.4cmの単一スクリーナリング押出機で、セット温度245℃で作動され、235℃の熔融温度を与える。ペレット化および冷却装置49のペレット化用(弁付き)ダイを調節して70kg/cm<sup>2</sup>の圧力を与えるようにする。各実施例に於ける押出機流量を電子ビーム下の直鎖状ポリプロピレンの流量と合うように調節し、押出機供給ホッパー35中に照射済みポリマーレベルが保持されないようにする。換言すると、各実施例に於て、押出機47は“材料ぎれ供給”される。ダイから押出された生成物ストランドは水冷された後、冷時切断されてペレットとなる。

実施例1および2の最終生成物の性質および対照、すなわち市販のビスブローケン(visbroken)直鎖状ポリプロピレンの性質は下記第1表に示し

てある。

第 1 表

物 質	ベルト 速 度 cm/分	保持時間 分	MPR <sup>a</sup> dg/分	IV <sup>b</sup> dl/g	$\eta_{sp}$ <sup>c</sup> 10 <sup>3</sup> ポイズ	M <sub>w</sub> <sup>d</sup> g/モル	$\eta'$ <sup>e</sup> g/cm <sup>2</sup>	$\Delta E$ <sup>f</sup> Kcal/モル
対照: ビスブローケン直鎖状 ポリプロピレン	--	--	4.1	2.36	8	298,000 <sup>g</sup>	--	13.3
実施例 1 生成物 (1 Mrad、 N <sub>2</sub> 中 0.2 容量% O <sub>2</sub> )	45.7	0.6	3.0	2.21	10	343,000	0.98	--
実施例 2 生成物 (6 Mrad、 N <sub>2</sub> 中 0.004 容量% O <sub>2</sub> )								
試料 A	7.6	4.3	9.4	--	--	--	--	17.2
試料 B	7.6	4.3	9.5	1.85	4.65	1,250,000	0.32	14.8

a マルトフロー速度、ASTM 1238-82 条件 L

b 固有粘度、J. H. エリオット (J. H. Elliott) ら、(上記)

c 零剪断粘度、例えば K. ウォルターズ (K. Walters)、"レオメトリー (Rheometry)"、Chapman and Hall, London, 1975

d 重量平均分子量、M. L. マッコネル (M. L. McConnell) (上記)

e この M<sub>w</sub> は GPC-200 装置によるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られた。

f 枝分れ指数

g 流動活性活性化エネルギー、W. フィリポフ、F. H. ガスキンス (W. Philippoff, F. H. Gaskins)、J. Poly. Sci., 21, 205-222 (1956)

 $\eta(T)/\eta(T_0) = \alpha_T \exp(-\Delta E/RT)$ h 試料 A は伸び粘度測定に用いられた。試料 B はすべての他の測定に用いられた。  
これらの試料は同一条件で製造されたものである。

これらの物質の伸び特性を第 2-4 図に示し、  
これらを第 5 図で比較して示す。

より詳しくは、第 2-4 図は、指示した伸び速度  
(sec<sup>-1</sup>) に於ける時間 (秒) に対する伸び粘  
度 ( $\eta_e$ 、ポイズ) のプロットである。これら  
のデータは、上で述べたレオメトリックス伸びレ  
オメーター (Rheometrics extensional rheometer)  
(RER-9000) で、対照、実施例 1 生成物、  
実施例 2 生成物の試料について得たものである。  
第 2-4 図のデータを得る際、試料を破断まで伸  
ばし、破断の型を記録した。1 つの破断の型は延  
性破断と呼ばれる。他の型の破断は破壊による破  
断すなわち弾性破断である。この種の破断では、  
物質はあたかも脆いように振舞い、破壊する。

かくして、第 2 図に見られるように、ビスブ  
ロークン (visbroken) 直鎖状ポリプロピレン対照、  
すなわち直鎖状ポリプロピレンでは、熔融物が伸  
長すなわち伸ばされると、伸び粘度は一般に時  
間と共に増加するが、破断点に近づくと、かかる  
点まで減少し、破断点に於ける破断は延性である。

一方、第 3 図および第 4 図に見られるように、伸  
長時の自由端長鎖枝分れポリプロピレン試料は時  
間と共に伸び粘度の一般的な増加を示し、破断点  
が近づくと、実施例 1 (自由端長鎖枝分れ量が  
低い) のポリプロピレンの場合には幾らか直線的  
(第 3 図) に増加し続け、実施例 2 (自由端長鎖  
枝分れ量が高い) のポリプロピレンの場合には劇  
的に (第 4 図) 増加し続ける。さらに、第 3 図お  
よび第 4 図に示すように、各実施例の自由端長鎖  
状枝分れポリプロピレンは破壊によって破断する。

3 種のポリプロピレンの伸び特性を第 5 図に比  
較して示す。第 5 図は、伸び速度 1.0 sec<sup>-1</sup> に於  
ける  $\eta_e$  (伸び粘度) をレオメトリックスメカニ  
カルスペクトロメーター (Rheometrics mechanical  
spectrometer) で測定した同じ温度に於ける  $\eta$ 。  
(零剪断粘度) で割った規格化された伸び粘度を、  
各ポリプロピレンについて時間の関数として破断  
点までプロットしたものである。得られた曲線は、  
本発明の自由端長鎖枝分れポリプロピレンの 2 つ  
の実施態様の歪硬化性を劇的に示している。

## 実施例3および4

これらの実施例は本発明の自由端鎖枝分れポリプロピレンの熔融加工有用性を示す。特に、これらの実施例は押出コーティングに於ける非直鎖状ポリプロピレンの使用を示す。

これらの実施例では、メルトフロー速度をASTM 1238-条件Lの方法で測定する。

これらの実施例の押出コーティング組成物は下記の基礎処方を含む。

成 分	重量部
樹 脂	100
フェノール酸化防止剤	0.1
ステアリン酸カルシウム	0.07

樹脂成分の組成は第2表に示してある。第3図および第4図に於て、自由端鎖枝分れポリプロピレンは、固有粘度が4.7でありかつ約0.001重量%の通常フェノール系酸化防止剤含量を有する市販の微粉砕直鎖状ポリプロピレンから第1

図の方法によって製造されたものである。これらの実施例の枝分れポリプロピレンの製造に於ては、電子ビーム線量は8メガラドであり、系の環境の分子状酸素含量は約0.1容量%であり、照射と急冷(Quench)との間の時間は約5.5分である。この樹脂の枝分れ指数は典型的には0.33である。この自由端鎖枝分れ樹脂は約34 dg/分のメルトフロー速度を有する。

実施例4の直鎖状ポリプロピレンは市販の通常のペレット状直鎖状ポリプロピレンであり、そのメルトフロー速度は45 dg/分である。この直鎖状ポリプロピレンも典型的に、ポリプロピレンの約0.1重量%の通常フェノール系酸化防止剤を含む。

各実施例に於ける添加した酸化防止剤は適当な通常フェノール系酸化防止剤である。

各実施例の組成物は、その成分をブレンドすることによって製造される。

この2つの実施例の組成物を使用するため、組成物を分出しダイを通して、相対的に移動してい

る例えば紙または金属などのような基体上へ熔融押出しする。

典型的な結果は、第2表中に示したデータで示される。これらの結果は、第2表に示した組成物を、胴体の長さ対直径比26:1と5個のコンプレッションフライトおよび13個のメーキングフライトを有するメーキング型スクリーとを有する6.35 cmデビス・スタンダード(Davis-Standard)押出機を通して中央供給式、鍵穴型40.6 cm幅イーガン(Egan)ダイ中へ押出すことによって得られたものである。各場合に於て、組成物を、チルロールとニップロールとの間のニップに基体が入る直前に移動しつつある基体上へ押出した。第2表中、各組成物に対して下記の条件を適用した。

胴体温度: 204℃、260℃、288℃、

304℃、304℃

アダプター温度: 321℃

ダイ温度: 321℃

エアギャップ: 8.9 cm

チルロール温度: 16℃

ニップ圧力: 13 kg/cm

基 体: 13.6 kg/リム(500  
シート、61 cm × 91.4  
cm)

未漂白クラフト紙

引取り系の線速度範囲: 30 m/分 - 305  
m/分

押出し速度: 36.3 kg/時

第 2 表

樹 脂	実施例 3	実施例 4	比 較 通常の直鎖状 ポリプロピレン
	自由端長鎖枝分れ ポリプロピレン	実施例 3 のポリプロピレン (30 重量%) 直鎖状ポリプロピレン (70 重量%)	
メルトフロー速度 (dg/分)	3.4	4.7	3.5
最大コーティング速度 (m/分)	2.13	2.44	1.07
ネック・イン* (cm)	2.5	3.8	15.5

\* ネック・インはダイの幅と基体に於ける最終コートの幅との差である。

第 2 表からわかるように、直鎖状ポリプロピレンの最大コーティング速度は全く低く、かつこの樹脂によって示されるネック・インは過度である。また、最大コーティング速度を越える速度では、延伸共鳴 (draw resonance) が起こり、次いでコーティング物質の破断が起こることがわかった。

さらに明らかなように、本発明すなわち実施例 3 のポリプロピレンの押出コーティング性能は直鎖状ポリプロピレンの性能より優れている。本発明のコーティング組成物のネック・インは樹脂成分が直鎖状ポリプロピレンであるコーティング組成物のネック・インの 1/6 である。本発明のコーティング組成物によって得られる最高コーティング速度は対照によって得られる最高コーティング速度の 2 倍である。

実施例 4 のコーティング組成物も良好な押出コーティング性能を示す。この組成物のネック・インは比較コーティング組成物のネック・インの 1/4 であるが、最高コーティング速度は比較コーティング組成物の最高コーティング速度の 2 倍

以上である。本発明の自由端長鎖枝分れポリプロピレンともう 1 つの市販の直鎖状ポリプロピレンとのブレンドは直鎖状ポリプロピレンの押出コーティング性能を顕著に改良する。

#### 実施例 5

この実施例は空気急冷した管状ブロー成形フィルムに於ける本発明の自由端長鎖枝分れポリプロピレンの使用を示す。

この実施例の組成物は下記の処方をする。

重 量 部	
直鎖状ポリプロピレン (メルトフロー速度 = 7.0 ~ 9.0 dg/分)	90
自由端長鎖枝分れポリ プロピレン (g' = 0.33)	10
酸化防止剤	0.1

自由端長鎖枝分れポリプロピレンは、固有粘度が 4.7 でありかつ典型的に約 0.001 重量%の濃度の通常フェノール系酸化防止剤を有する市販の直鎖状ポリプロピレンから出発して実施例 1 の

方法に従って製造したものである。該方法に於て、直鎖状ポリプロピレンを全線量8メガラドの電子ビームで照射し、照射から急冷までの環境は0.1容重%の分子状酸素を含み、照射から急冷まで環境中にある照射済み組成物の全時間は5.5分である。

この実施例の組成物の直鎖状ポリプロピレン成分は、典型的に、ポリプロピレンの約0.001重量%の通常フェノール系酸化防止剤含量を有する。

組成物の添加酸化防止剤は通常フェノール系酸化防止剤である。

この実施例の組成物は成分をブレンドすることによって製造される。典型的には、組成物すなわち樹脂ブレンドは8.6dg/分の最終メルトフロー速度を有する。

この組成物を用いてブロー成形フィルムを製造するときに得られる典型的な結果は下記第3表に示してある。

これらの結果は、胴体の長さ対直径比が2.6:

第 3 表

	実施例	比較組成物
加工温度 (°C)	210	200
Q (kg/時)	16.8	14.4
フローダウン (Draw-down) 比 MD/CD	7.6/2.7	6.7/2.7
平均厚さ (mm) MD/CD	0.036/0.037	0.039/0.042
%厚さの変動係数 MD/CD	2.4/6.0	7.6/23.6
フロストライン (Frost-line) 位置 (cm)	22.35	31.75
ヘー ズ (%)	17.8	58.2
光 沢 (%)	34.8	16.9

比較組成物は、200°Cを越える温度ではフィルムラインで加工できなかった。さらに、第3表からわかるように、200°Cに於て比較組成物から得たフィルムは厚さの変動係数に基づくフィルム均一性が実施例5の組成物から得たフィルムよりも不良であった。一方、実施例5の組成物は210°Cに於て容易に加工され、改良されたゲ-

1を有する押出機と、通常の水リングが無くて空気リングに連結したより大容量の送風機を有する100mm直径環状ダイとからなる改良チチャン (Chi Chang) 水急冷ブロー成形フィルムラインで実際に得られたものである。この空気リングは、45°のリップ角度を有する単一リップ空気リングで、ダイの4.25cm下方に置かれている。空気リングのギャップは調節可能であるが、9mmにセットした。塔の高さは1.9mであった。研磨ニップロールは、フィルムの線状テークオフ速度を調節できる可変速モーターで駆動された。

第3表に示したデータは、この実施例中の組成物試料中のものと同じ直鎖状ポリプロピレン樹脂と酸化防止剤とからなる比較組成物で得たデータも含んでいる。この直鎖状ポリプロピレンのメルトフロー速度は8dg/分であった (ASTM 1238-条件L)。

ジ制御をもつフィルムを与えた。実施例5の組成物のヘーズ値は比較組成物のフィルムのヘーズ値よりずっと低い。フィルム光沢も、実施例5の組成物の場合、比較組成物のフィルムの光沢の約2倍である。

さらに、実施例5の組成物は、比較組成物によって生成される気泡よりも短いネックを有しかつ空気リングにより近いフロストラインを有する気泡を生成した。さらに、実施例5の組成物によって生成された気泡はより安定であった。

#### 実施例 6

この実施例は、本発明の自由端長鎖枝分れポリプロピレンの熱成形に於ける使用を示する。

この実施例の組成物は

	重量部
市販の街壁樹脂	100.0
自由端長鎖枝分れポリプロピレン	42.8
酸化防止剤	0.2
ステアリン酸カルシウム	0.1
市販の街壁樹脂はプロピレンとエチレンとの逐	

次重合によって生成されたポリマー生成物と樹脂の約0.1重量%の通常のフェノール系酸化防止剤とからなる。この樹脂は約6.0-7.5のエチレン単位含量を有し、公称メルトフロー速度 (ASTM 1238、条件L) は約0.4 dg/分である。

自由端長鎖枝分れポリプロピレンは、その固有粘度が4.7で、典型的に直線状ポリプロピレンの約0.1重量%の通常のフェノール系酸化防止剤含量を有する直線状ポリプロピレンから実施例1によって製造されたものである。放射線は電子ビームによるものであり、線量は6メガラドであり、調節された環境は0.004容量%の分子状酸素を含み、照射と急冷との間の環境内保持時間は約4.3分である。この自由端長鎖枝分れポリプロピレンのメルトフロー速度 (ASTM 1238、条件L) は約8-10 dg/分であり、その枝分れ指数  $g'$  は0.3である。

追加の酸化防止剤は、通常のフェノール系酸化防止剤と通常の亜磷酸塩熱安定剤との混合物である。

有しかつ1列のチルロールと組合わせた単一スクリー押出機から押出すことによって厚さ0.76mm、幅20.3mmのシートに形成させた。下記のシート形成条件を用いる。

押出機胴体温度	
ゾーン1-3	232℃
アダプター温度	232℃
ダイ温度	232℃
チルロール温度	79.4℃
ダイ開口	1.0mm
スクリー速度	50 rpm
スクリー直径	5.1 cm
長さ/直径比	24/1
篩バック	60/100/60 米国メッシュサイズ

シートダイを出る溶融ウェブを冷却し、チルロールで研摩し、捕集する。

かくして形成されたシートを通常の熱成形作業に用いる。

かかる作業で得られた典型的な結果は、下記のようにして得られた下記の実験データによって代

この処方組成物は、その成分をベンシエル (Henschel) 混合器中で、高速度で2分、次に低速度で1分ブレンドすることによって製造される。このブレンド組成物を次に単一スクリー配合押出機中へ供給する。押出機は、下記の条件にセットする。

押出機胴体温度	
ゾーン1	204℃
ゾーン2-5	232℃
アダプター温度	221℃
ダイ温度	232℃
スクリー速度	110 rpm
スクリー直径	6.4 cm
長さ/直径比	24/1
篩バック	60/100/60 米国メッシュサイズ

押出機に、おのおのが直径4.8mmの穴10個を有するペレット化ダイを組合わせた。ダイを出る溶融"ストランド"を水浴中で冷却し、小円筒形ペレットに冷時切断し、乾燥、捕集する。

このブレンドを、次に25.4cmのシートダイを

表される。このデータは、1つの実験ではプラグ・ディッシュ (plug-dish) 金型を取付け、もう1つの実験ではプラグ・マーガリンタブ (plug margarine tub) 金型を取付けたコメット・インダストリー・ズラブマスター (Comet Industries Lab Master) である熱成形機で得たものである。プラグ・ディッシュ金型で製造した皿を一定ドロウダウン (draw-down) 比で部品の厚さを測定するために用い、マーガリンタブ金型で製造したタブを異なるドロウダウン (draw-down) 比で部品の厚さを測るために用いた。下記の熱成形条件を用いた。

オープンヒーター温度	316℃
真空	660 mmHg
加熱時間	変化させた
ドレーブ遅れ時間	1秒
ドレーブ戻り時間	30秒

15.2cm × 15.2cm × 0.76mmのシート部分をクランピングフレーム内に入れ、赤外線セラミックヒーターを取り付けたオープンへ送った。指定時

間後、クランピングフレームをオープンから戻し、熔融シートを下降する金属で捕獲した。この熔融シートを真空の活性化によって金型の輪郭へ押付けた。形成された部品を冷却するまで金型中に保持した後、取り出した。

種々の加熱時間を用い、各サイクル後、各部品の厚さの変動を測定した。数回のサイクルを完了した後、データを分析し、次に、さらに実験によって最小の変動が起こった加熱時間を決定した。この最適加熱時間に於ける変化をその組成物について最適厚さの変化として記録した。

皿の厚さを、周辺方向に側壁に沿って測定し、マーガリントブの厚さをフランジから基底まで測定した。

シートの  $4.0.6 \text{ cm} \times 2.0.3 \text{ cm} \times 0.7.6 \text{ mm}$  部分の両端をクランピングフレーム内に入れ、オープンへ送り、シートがクランピングフレームの平面から下へ  $7.6 \text{ cm}$  の距離だけたるむための所要時間を記録することによって、長い加熱時間にわたるシートの耐たるみ性を測定した。結果は下記第4表

に示す。第4表には、実施例6の組成物の処方中と同じ街整樹脂、酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムからなる比較組成物で得られたデータも示してある。

組成物	第 4 表	
	最適厚さ変動	7.6 cm たるみ時間
	(%) マーガリン タブ	(秒)
実施例 6	24      57	120
比較組成物	31      60	72

第4表のデータは、本発明の自由端長鎖枝分れポリプロピレンが市販街整樹脂の熱成形特性の改良に有効であることを示している。

従って、本発明の自由端長鎖枝分れポリプロピレンは熔融加工作業による有用な物品の製造に於ける有用性を有する。事実、本発明のポリプロピレンは増強された熔融強度のポリプロピレンが所望のすべての熔融加工作業に有用である。

本明細書中に記載した本発明の他の特徴、利益、

実施態様は、前記説明を読んだ後、当業者には容易に明らかであろう。これに関して、本発明の特別な実施態様をかなり詳細に説明したが、これら実施態様の変化および変更は、記載しかつ特許請求した本発明の精神および範囲から逸脱することなく行うことができる。

本明細書中に用いた“から本質的になる”という用語は、明示した物質の組成物の本質的な性質および特性に実質的な影響を与えるのに十分な濃度の未引用物質を除外するが、該本質的な性質および特性に実質的な影響を与えるのに不十分な濃度での1種以上の未引用物質の存在を許容するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、例えば通常固体で、主としてアイソタクチックの、半結晶性、直鎖状ポリプロピレンを、歪硬化性を有する、通常固体で、ゲルを含まない、主としてアイソタクチックの、半結晶性ポリプロピレンへ転化させるための連続方法の1つの好ましい実施態様の概略のフローシートであり、

第2-4図は、未照射、ビスブロッケン、直鎖状ポリプロピレンの対照試料および本発明の方法によって得られた2種の自由端長鎖ポリプロピレン生成物の試料の伸び粘度対伸び時間のプロットであり、

第5図は、第2-4図の試料に関して特定の伸び速度に於ける規格化伸び粘度データ対伸び時間のプロットである。

#### 図面番号の説明

- 10 ……流動床装置
- 20 ……コンベアベルト供給ホッパー
- 22 ……放射線室
- 25 ……電子ビーム発生装置
- 28 ……固体捕集装置
- 29、32 ……スターホイール
- 31 ……気-固分離装置
- 35 ……押出機ホッパー
- 36 ……ブローブレンダー
- 37 ……添加剤ホッパー
- 38、42 ……スクリュウフィーダー



4 1 …… バルク 供給ホッパー

4 7 ... 押出機

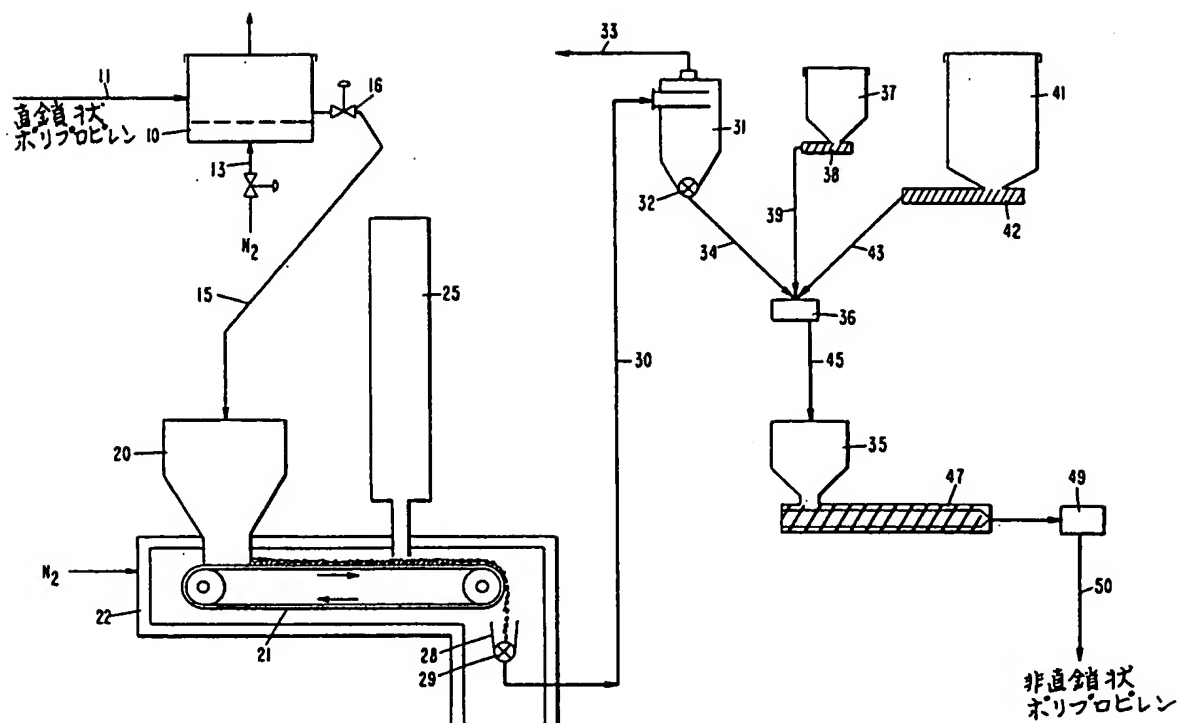
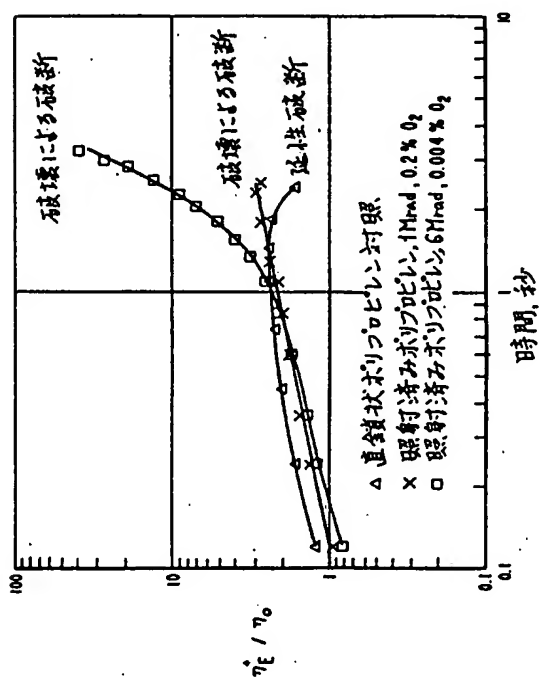
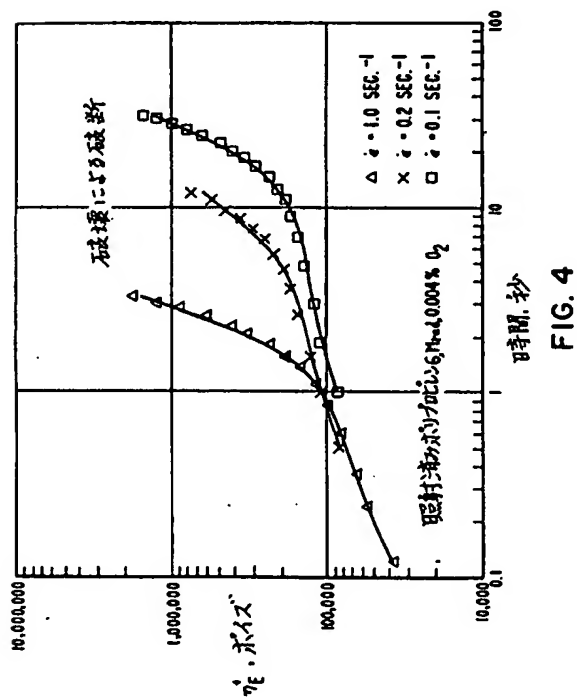
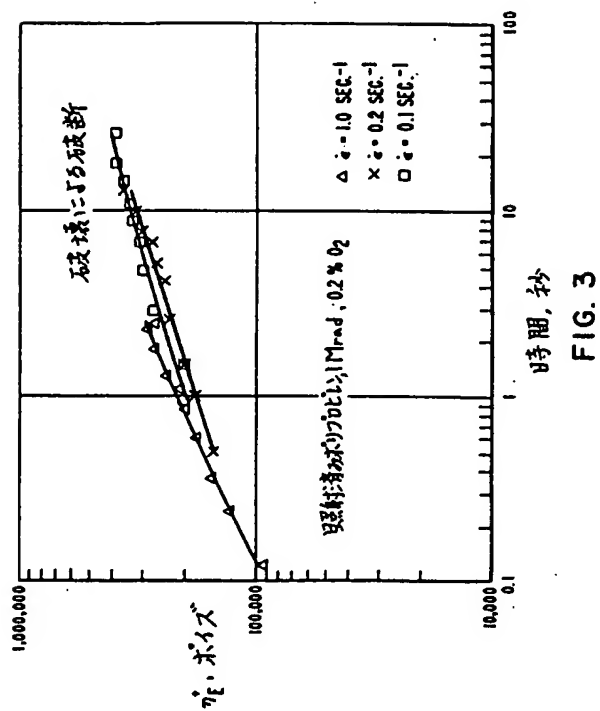
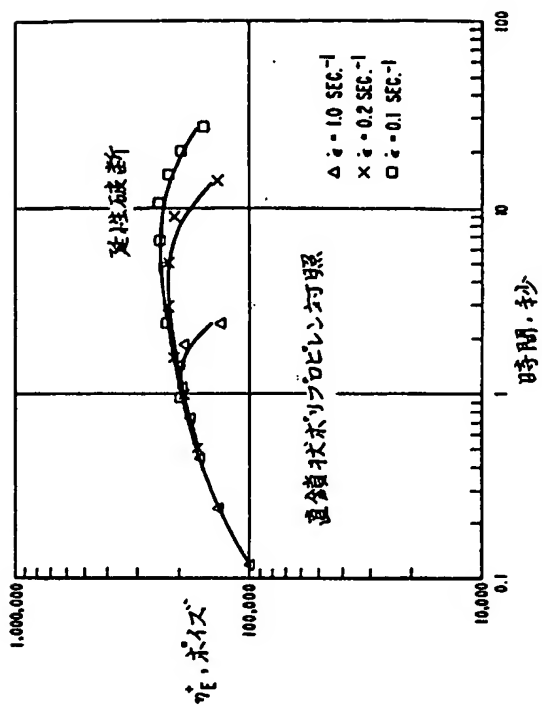


FIG. 1



第1頁の続き

⑦発明者	ジョン ダブリュー メイフィールド	アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウイルミントン ニューキャッスル カウンティ スタッフォード ロード 406
⑧発明者	アンソニー ジェイ ディニコラ ジュニア	アメリカ合衆国 デラウェア州 19711 ニューアーク ニュー キャッスル カウンティ ホワイト クレイ ク レッツセント 90